

**METHOD FOR MANUFACTURING TITANIUM OXIDE SINGLE CRYSTAL THIN FILM OF ANATASE-TYPE CRYSTAL STRUCTURE**

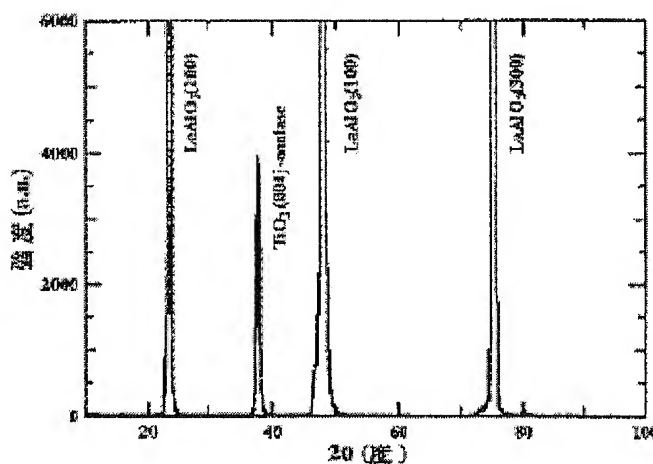
Patent number: JP2002030417  
Publication date: 2002-01-31  
Inventor: YAMAMOTO HARUYA  
Applicant: JAPAN ATOMIC ENERGY RES INST  
Classification:  
- international: **B01D53/86; B01J19/12; B01J21/10; B01J23/10; B01J23/20; B01J35/02; C01G23/07; C23C14/08; C23C14/28; C30B29/16; B01D53/86; B01J19/12; B01J21/00; B01J23/10; B01J23/16; B01J35/00; C01G23/00; C23C14/08; C23C14/28; C30B29/10; (IPC1-7): C23C14/08; B01D53/86; B01J19/12; B01J21/10; B01J23/10; B01J23/20; B01J35/02; C01G23/07; C23C14/28; C30B29/16**  
- european:  
Application number: JP20000213765 20000714  
Priority number(s): JP20000213765 20000714

Report a data error here

**Abstract of JP2002030417**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the crystal defect, etc. in a thin film of titanium dioxide by forming the structure of the thin film into single crystal and to improve characteristics such as photocatalytic reaction efficiency, that is, to improve the efficiency of reaction where the decomposition and removal of harmful gas such as nitrogen oxides are performed by using the single crystal thin film as a photocatalyst, in a method for manufacturing a titanium dioxide single crystal thin film of anatase-type crystal structure.

**SOLUTION:** There is provided a method for manufacturing the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) single crystal thin film having anatase-type crystal structure on a single crystal substrate of lanthanum aluminate (LaAlO<sub>3</sub>), magnesium oxide (MgO), stabilized zirconia (YSZ) or LSAT ([LaAlO<sub>3</sub>]0.3)-([SrAl<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub>]0.7) by a laser ablation film deposition method. Moreover, substrate temperature for depositing the titanium dioxide single crystal thin film of anatase-type crystal structure is controlled to 360-520 deg.C, and also oxygen gas pressure is controlled to 10-100 mTorr.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30417

(P2002-30417A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)		
C 2 3 C	14/08	C 2 3 C	14/08	E	4 D 0 4 8
B 0 1 D	53/86	B 0 1 J	19/12	C	4 G 0 4 7
B 0 1 J	19/12		21/10	A	4 G 0 6 9
	21/10		23/10	A	4 G 0 7 5
	23/10		23/20	A	4 G 0 7 7
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く					

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-213765(P2000-213765)

(22) 出願日 平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000004097

日本原子力研究所

東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

(72) 発明者 山本 春也

群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力  
研究所高崎研究所内

(74) 代理人 100089705

弁理士 社本 一夫 (外5名)

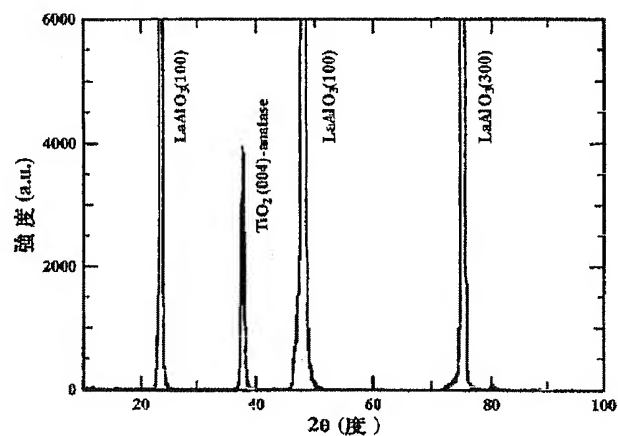
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アナターゼ型結晶構造の酸化チタン単結晶薄膜の作製法

## (57) 【要約】

【課題】 アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶膜を作製する方法に関するものであり、二酸化チタンの薄膜を単結晶化することにより膜内の結晶欠陥などを軽減させ、光触媒反応効率などの特性を向上させようとするものである。即ちその単結晶薄膜を光触媒として用いることにより窒素酸化物等の有害ガスの分解、除去を行う反応効率の向上を目的としている。

【解決手段】 レーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、LSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶薄膜を作製する方法であって、アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}$ ～ $520^\circ\text{C}$ に制御され、酸素ガス圧は  $10\text{mTorr}$ ～ $100\text{mTorr}$ に制御する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、LSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) 単結晶薄膜を作製する方法。

【請求項2】 アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$  に制御され、酸素ガス圧は  $10\text{mTorr}\sim 100\text{mTorr}$  に制御する請求項1に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶膜を作製する方法に関するものであり、二酸化チタンの薄膜を単結晶化することにより膜内の結晶欠陥などを軽減させ、光触媒反応効率などの特性を向上させようとするものである。即ちその単結晶薄膜を光触媒として用いることにより窒素酸化物等の有害ガスの分解、除去を行う反応効率の向上を目的としている。

## 【0002】

【従来の技術】真空蒸着法やゾル・ゲル法によりアナターゼ型の二酸化チタン膜の作製が行われているが、これまでの薄膜は多結晶構造のものしか作製できなかった。また、これまでの二酸化チタン薄膜にはルチル型およびアナターゼ型の二酸化チタンが混在しており光触媒反応効率の高いアナターゼ型のみの単結晶薄膜を作製することは困難であった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】二酸化チタンは高温側 ( $800^\circ\text{C}$ 以上) ではルチル型が安定なため、融体からの結晶成長法によるアナターゼ型の単結晶の製造は困難である。本発明の課題は高品質なアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン単結晶薄膜を作製することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、アナターゼ型の二酸化チタン単結晶薄膜を作製する手段として、レーザアブレーション成膜法によりランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、又はLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) 単結晶基板上にアナターゼ型の二酸化チタンを基板温度、酸素分圧、蒸着速度を制御して単結晶薄膜を作製するものである。

【0005】本発明においては、金属チタンを低圧酸素ガス雰囲気中で、レーザ照射によって蒸発させ、無機あるいは金属の平滑表面あるいは単結晶表面の基板にアナターゼ型の二酸化チタンの形態で蒸着させて、薄膜状の結晶を成長させるものである。

【0006】この作製条件としては、レーザの出力と照

射方法、酸素雰囲気中の圧力、基板の種類と温度が重要な項目である。

## 【0007】

【発明の実施の形態】即ち、本発明は、低圧酸素雰囲気  $10\text{mTorr}\sim 100\text{mTorr}$  (好ましくは  $20\text{mTorr}\sim 70\text{mTorr}$ 、最も好ましくは  $30\text{mTorr}\sim 40\text{mTorr}$ ) でレーザアブレーション成膜法により、ランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、安定化ジルコニア (YSZ)、又はLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) の平滑な単結晶基板上に厚さが  $10\text{nm}$  (ナノメータ) から  $2\mu\text{m}$  の範囲に制御されたアナターゼ型の二酸化チタンの単結晶薄膜を作製するものである。

【0008】アナターゼ型の単結晶を形成させる基板温度は、 $360^\circ\text{C}\sim 520^\circ\text{C}$  (好ましくは  $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは  $450^\circ\text{C}\sim 490^\circ\text{C}$ ) に制御される条件、酸素ガス圧は  $10\text{mTorr}\sim 100\text{mTorr}$  (好ましくは  $20\text{mTorr}\sim 80\text{mTorr}$ 、最も好ましくは  $30\text{mTorr}\sim 40\text{mTorr}$ ) に制御される条件とする。以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

## 【0009】

【実施例1】1パルス当たり  $40\text{mJ}$ 、繰り返し周波数  $10\text{Hz}$  のYAG (イットリウムアルミニウムガーネット) レーザ (波長  $532\text{nm}$ ) を低圧酸素雰囲気中 ( $35\text{mTorr}$ ) に置いた金属チタントargetに直径  $1\text{mm}$  に集光させて入射した。金属チタントargetより  $5\text{cm}$  の距離に基板温度  $480^\circ\text{C}$  に保持した各種の単結晶基板を設置し、2時間のレーザー照射で二酸化チタン膜を作製した。得られた二酸化チタン薄膜は厚さ  $0.2\mu\text{m}$  であった。

【0010】ここで用いた単結晶基板は、(100)面のランタンアルミネート ( $\text{LaAlO}_3$ )、(100)面の酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、(100)面の安定化ジルコニア (YSZ)、(100)面のLSAT ( $[\text{LaAlO}_3]_{0.3}-[\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3]_{0.7}$ ) であり、各基板は鏡面研磨処理をしているものを使用した。これらの基板上の成膜した二酸化チタン薄膜をX線回折法により結晶構造の評価したところ、各基板と成膜した二酸化チタン薄膜の結晶方位関係は、(100)面の  $\text{LaAlO}_3$  基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$ 、(100)面の  $\text{MgO}$  基板上に (100) 面の  $\text{TiO}_2$ 、(100)面の YSZ 基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$ 、(100)面の LSAT 基板上に (001) 面の  $\text{TiO}_2$  であった。

【0011】即ち、図1は、(100)面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜のX線回折 ( $\theta-2$

$\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{LaAlO}_3$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0012】図2は、(100) 面の  $\text{MgO}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 48.07^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (200) からのピークであり、 $\text{MgO}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0013】図3は (100) 面の  $\text{YSZ}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{YSZ}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0014】図4は (100) 面の  $\text{LSAT}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。  $2\theta: 37.8^\circ$  にあるピークは  $\text{TiO}_2$  (004) からのピークであり、 $\text{LSAT}$  (100) 面上にアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) 面が単結晶成長していることが確認できる。

【0015】

【比較例1】実施例1と同様の条件で (110) 面の  $\text{LaAlO}_3$ 、(110) 面及び (111) 面の  $\text{MgO}$ 、単結晶基板に厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。X 線回折法によりこれらの二酸化チタン膜の結晶構造を評価したところ、多結晶のルチル型二酸化チタンであった。

【0016】

【比較例2】実施例1と同様の条件で (100) 面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板の基板温度を  $350^\circ\text{C}$  とし、厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。X 線回折法に

より  $\text{TiO}_2$  (004) からの回折ピークの半値幅を評価したところ、基板温度  $480^\circ\text{C}$  で作製した二酸化チタン膜に比べて、半値幅が  $10\%$  広くなった。即ち、基板温度を  $480^\circ\text{C}$  から  $350^\circ\text{C}$  に下げると二酸化チタン膜の結晶性が低下した。

【0017】

【比較例3】実施例1と同様の条件で蒸着基板 (0001) 面のサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) とし、厚さ  $0.2\mu\text{m}$  の二酸化チタン膜を作製した。この二酸化チタン膜を X 線回折法により結晶構造を評価したところ、アナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) とルチル型の  $\text{TiO}_2$  (100) が混合した二酸化チタン膜であった。

【0018】さらに実施例1と同様な条件で基板温度を  $350^\circ\text{C}$ 、 $530^\circ\text{C}$  とし、(0001) 面のサファイア ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 基板上に二酸化チタン膜 (厚さ  $0.2\mu\text{m}$ ) を作製した。いずれのもアナターゼ型の  $\text{TiO}_2$  (001) とルチル型の  $\text{TiO}_2$  (001) が混合した二酸化チタン膜であった。

【0019】

【発明の効果】単結晶で作製したアナターゼ型結晶構造の二酸化チタン膜は、結晶の欠陥が格段に軽減するため光触媒反応効率を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

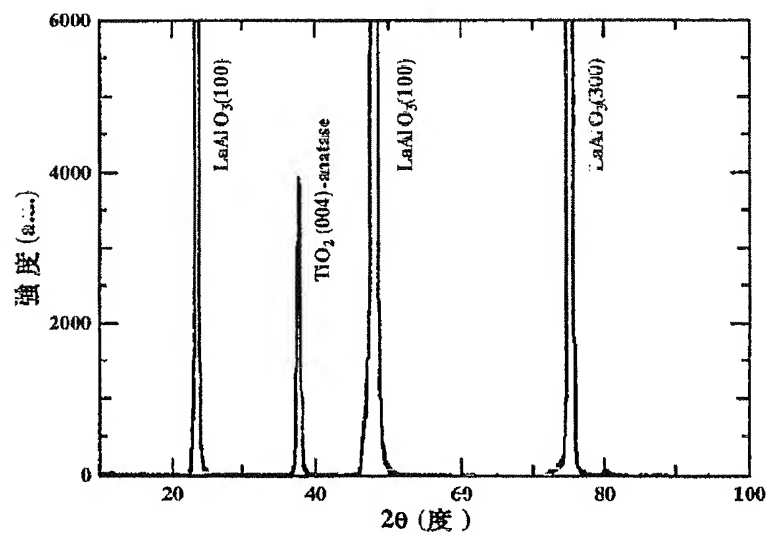
【図1】図1は、(100) 面の  $\text{LaAlO}_3$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

【図2】図2は (100) 面の  $\text{MgO}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

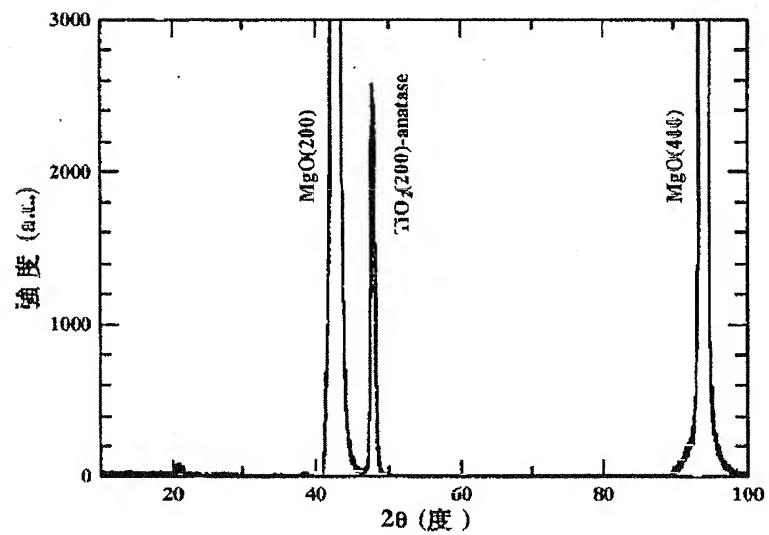
【図3】図3は (100) 面の  $\text{YSZ}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

【図4】図4は (100) 面の  $\text{LSAT}$  単結晶基板上に成膜した  $\text{TiO}_2$  膜の X 線回折 ( $\theta-2\theta$ ) 図である。

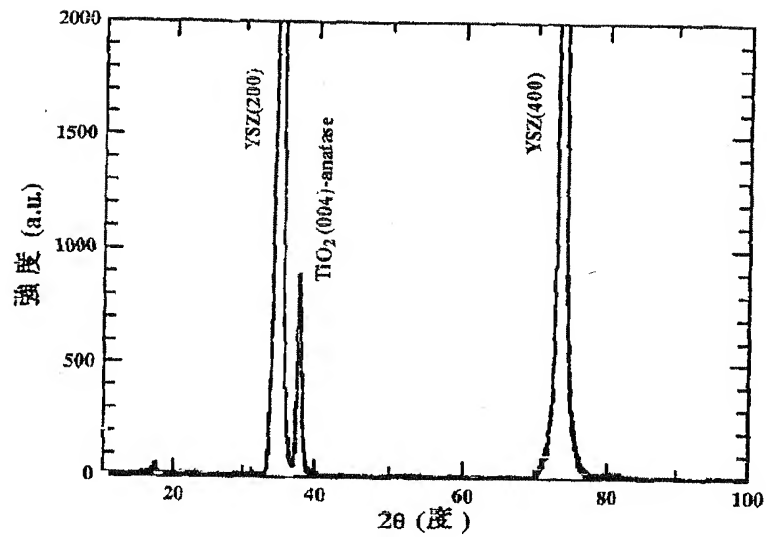
【図1】



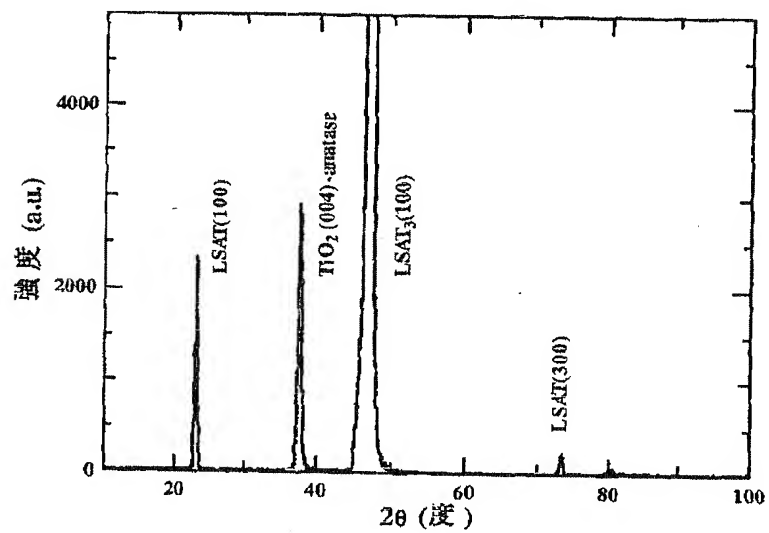
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

B01J 23/20

35/02

C01G 23/07

C23C 14/28

C30B 29/16

識別記号

FI

B01J 35/02

C01G 23/07

C23C 14/28

C30B 29/16

B01D 53/36

(参考)

J 4K029

J

C

Fターム(参考) 4D048 AA06 BA01X BA01Y BA07X  
BA07Y BA08X BA08Y BA14X  
BA14Y BA18X BA18Y BA24X  
BA24Y BA41X BA41Y BA42X  
BA42Y BB01 EA01  
4G047 CA02 CB04 CC03 CD02 CD07  
4G069 AA08 AA14 AA15 BA04A  
BA04B BA05A BA05B BA06A  
BA06B BA48A BB06A BB06B  
BC12A BC12B BC16A BC16B  
BC42A BC42B BC56A BC56B  
CA13 EA08 EC22X EC22Y  
EE01 FA03 FA08 FB02  
4G075 AA24 AA30 AA63 BB02 BB03  
BB07 BC05 BD14 CA02 CA05  
CA36 CA62  
4G077 AA03 BB04 DA03 EA02 EA07  
ED06 SA04 SA07  
4K029 AA04 BA48 BB07 BB09 BD00  
CA02 DB20 EA03 EA08